Über die

Diphenylchloressigsäure.

Von

Dr. Hans Schmitz.

Über die

Diphenylchloressigsäure.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

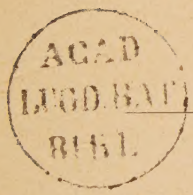
zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Hans Schmitz

aus Krefeld.



Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

—

1906

Meiner lieben Mutter.

Dem Andenken

meines teuren Vaters.

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz während der Zeit vom Juni 1902 bis zum Mai 1904 auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, diesem meinem hoch verehrten Lehrer für die mir erteilten Ratschläge und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0061

EINLEITUNG.

Die Diphenylchloressigsäure ist, wie der Name sagt, theoretisch als ein Derivat der Diphenylessigsäure zu betrachten. Faktisch jedoch wurde sie aus der Benzilsäure erhalten, die wegen ihrer höchst merkwürdigen Bildungsweise sicher als eine der interessantesten organischen Säuren gelten muß.

Die Benzilsäure wurde im Jahre 1836 von Liebig durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Jena [1] erkannte sie zuerst als Diphenylglykolsäure, gestützt auf seine Beobachtung, daß sie, mit Jodwasserstoffsäure reduziert, Diphenylessigsäure liefert. Symons und Zincke [2] bestätigten diese Konstitutionsauffassung, indem sie Diphenylessigsäure zunächst in der Hitze bromierten, die dabei entstandene Diphenylbromessigsäure mit Wasser kochten und so zur Benzilsäure gelangten.

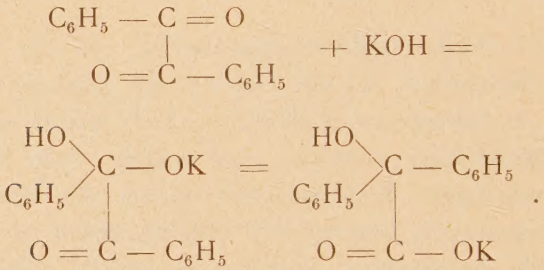
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **2**, 384 [1869].

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **6**, 1188 [1873]. Liebig's Ann. **171**, 131.

Noch heute ist die beste Darstellung [1] der Benzilsäure die aus Benzil,

$$C_6H_5 — CO — CO — C_6H_5 \ ,$$

und alkoholischem, wässerigem oder geschmolzenem Kali, sei es daß man das Benzil fertig gebildet anwendet, sei es, daß man es im Laufe der Reaktion aus Benzoin und Luftsauerstoff entstehen läßt. Der Verlauf dieser Reaktion ist nicht aufgeklärt, Hoogewerff und van Dorp [2] formulieren ihn folgendermaßen :



Sie nehmen also einen intramolekularen Austausch der Hydroxylgruppe gegen das Phenylradikal an. Ob diese Anschauung zutrifft, ist nicht erwiesen. Aliphatische α-Diketone zeigen diese Umlagerung nicht; sie ist auf das Benzil, seine Derivate und Analoga, wie das Phenanthrenchinon, beschränkt.

Vergegenwärtigt man sich, daß das Benzil aus dem Benzoin entsteht, das seinerseits durch eine überraschende Reaktion aus Benzaldehyd bei Gegen-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **14**, 326 [1881]. Ebenda **19**, 1668 [1886].

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **24**, Ref. 195 [1891].

wart von Cyankalium gebildet wird, so wird man sich der Einsicht nicht verschließen können, daß die (indirekte) Überführung von Benzaldehyd in Benzilsäure zu den interessantesten Vorgängen der organischen Chemie gehört. Die Reaktionen der Benzilsäure und ihrer Derivate zeigen in gleicher Weise bemerkenswerte, teilweise noch unaufgeklärte Eigentümlichkeiten ; insbesondere ist ihr Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, von dem im experimentellen Teil die Rede sein soll, hervorzuheben.

Von Abkömmlingen der Benzilsäure sind nicht soviele bekannt, wie man erwarten könnte. Im Jahre 1889 schrieben Klinger und Standke[1]: « Über Derivate der Benzilsäure ist bis jetzt noch nichts bekannt gewesen. Zwar sind außer einigen benzilsauren Salzen auch der Äthyläther, das Chlorid und ein Anhydrid, die sogenannte Dibenzilsäure beschrieben worden, jedoch erwiesen sich uns die Angaben über diese drei Verbindungen als vollkommen unrichtig, sodaß tatsächlich von der interessanten Säure außer vier Salzen nicht ein einziger Abkömmling dargestellt war ». Klinger und Standke[2] haben selbst eine Reihe von Estern der Benzilsäure beschrieben, auch die Acetylbenzilsäure,

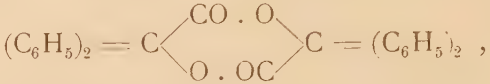
$$(C_6H_5)_2C(OC_2H_3O)COOH ,$$

die Diphenylanilidoessigsäure,

$$(C_6H_5)_2C(NHC_6H_5)COOH ,$$

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1211 [1889].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1212, 13, 14 [1889].

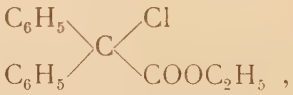
und Ester derselben, sowie ein Anhydrid der Benzilsäure, das sogenannte Benzilid,



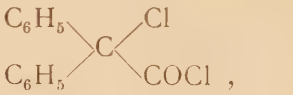
und das Benzilsäureamid

$$(C_6H_5)_2C(OH)CONH_2 \ .$$

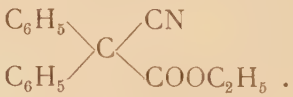
Eine weitere Reihe von Derivaten der Benzilsäure ist von Bickel [1] dargestellt worden, nämlich Ester der Benzilsäure selbst, die übrigens schon von Jena erhalten worden waren, ein Ester der Diphenylchloressigsäure,



das Diphenylchloressigsäurechlorid,



und der Diphenylcyanessigsäureäthylester,



Die Gewinnung weiterer Derivate war zu erwarten, wenn die Diphenylchloressigsäure als Ausgangsmaterial verwendet werden konnte. Bis vor

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 1537 [1889].

kurzem war dieselbe aber nicht bekannt. Erst Bistrzycki und Herbst [1] erhielten sie bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Benzilsäure und zwar in so bequemer Weise, daß sie in beliebigen Mengen leicht zugänglich ist.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki habe ich es übernommen, die Reaktionen der Säure nach verschiedenen Richtungen zu untersuchen. Es hat sich gezeigt, daß die Diphenylchloressigsäure ein geeignetes Ausgangsmaterial für verschiedene sonst nicht durchführbare Reaktionen bildet.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 146 [1903].

EXPERIMENTELLER TEIL.

Darstellung der Diphenylchloressigsäure,

$(C_6H_5)_2CCl.COOH$.

20 g Benzilsäure (1 Molekül) wurden in einem Erlenmeyerkölbchen mit 20 ccm Phosphoroxychlorid (3,35 Molekül) übergossen. Bei gelindem Erwärmen trat als bald eine heftige Reaktion ein unter starker Entwicklung von Salzsäuregas, die sich im Sinne folgender Gleichung verstehen läßt:

$$2\,(C_6H_5)_2\,\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}} - OH + POCl_3 =$$

$$2\,(C_6H_5)_2\,\underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}} - Cl + PO_2OH + HCl \quad [1].$$

Man tut gut, die Reaktion dadurch zu mäßigen, daß man nur von Zeit zu Zeit und nicht zu stark

[1] Ob unter den gewählten Bedingungen auch die Carboxylgruppe — vollständig oder teilweise — in die Gruppe $CO.Cl$ übergeführt wird, kann dahingestellt bleiben, da das eventuell so gebildete Säurechlorid beim späteren Digerieren der Reaktionsmasse mit Wasser jedenfalls wieder in die Säure zurückgeht.

erwärmt. Beim Auftreten einer schwachen Braunfärbung und Nachlassen der Gasentwicklung wurde die Reaktion für beendigt angesehen. Bei stärkerem Erhitzen tritt Rotfärbung auf; da sie eine Zersetzung des Reaktionsproduktes andeutet, ist sie tunlichst zu vermeiden. Man läßt jetzt das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur einen Tag, zum wenigsten jedoch 12 Stunden stehen, wobei es zu einer mehr oder weniger rötlich gefärbten Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wird in kleinen Anteilen unter Umrühren in 2 Liter kaltes Wasser gegossen und damit wieder eine Stunde lang stehen gelassen, indem öfters umgerührt wird. Das überschüssige Phosphoroxychlorid und die entstandene Metaphosphorsäure gehen dabei in Lösung, während sich die gebildete Diphenylchloressigsäure als Krystallbrei ausscheidet. Letztere wird abfiltriert, in einem Mörser mit kaltem Wasser zerrieben und scharf abgesaugt. Nach dem Trocknen auf Ton wird sie aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. Das geschieht zweckmäßig so, daß man sie zunächst in Benzol unter Vermeidung zu starken Kochens (!) löst, die Lösung filtriert und etwa die dreifache Menge heißen Ligroins zufügt. Nach dem Erkalten scheiden sich große, rhombische Tafeln ab, die schief angesetzte Randflächen aufweisen. Sie schmelzen bei 118° unter Zersetzung.

Die Diphenylchloressigsäure ist in den meisten üblichen organischen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich; in Ligroin löst sie sich selbst beim Erhitzen nur schwer. Krystallisationsversuche mit Toluol-Ligroin hatten einen weniger guten Erfolg.

Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 19,8 g, d. h. 92 % der theoretisch möglichen.

Die Analyse führte zu folgenden Daten :

I. 0,1956 g Substanz gaben
0,4908 g Kohlendioxyd und
0,0820 g Wasser.

II. 0,2102 g Substanz gaben nach Carius
0,0128 g Silberchlorid.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{14}H_{11}O_2Cl$:
	I.	II.	
C	68,40 %	—	68,42 %
H	4,66 %	—	4,40 %
Cl	—	14,34 %	14,40 %

Verbrannt wurde mit Bleichromat.

Calciumsalz,

$(C_6H_5)_2CCl.CO_2ca$.

Zur Darstellung des Calciumsalzes der Diphenylchloressigsäure wurde ein Gramm derselben in 20—30 ccm Wasser suspendiert und mit der äquimolekularen Menge titrierter 10-prozentiger Natronlauge tropfenweise versetzt. Darauf wurde die neutrale Lösung verdünnt und Calciumchloridlösung zugefügt. Das ausfallende Calciumsalz wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

Zur Analyse wurde es im Tiegel mit konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht.

Calciumbestimmung :

0,1182 g Substanz gaben
0,0308 g Calciumsulfat.

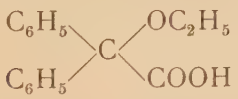
Gefunden :	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2ClCa$:
Ca 7,55 %	7,54 %

Der Äthylester
und das Chlorid der Diphenylchloressigsäure,

$(C_6H_5)_2CCl.COOC_2H_5$ bezw. $(C_6H_5)_2CCl.COCl$,

sind bereits von Bickel (S. 10) beschrieben worden. Da beide Verbindungen für die vorliegende Arbeit gebraucht wurden, habe ich sie nach den Angaben Bickels nochmals dargestellt und zwar das Chlorid aus Benzilsäure (1 Molekül) und Phosphorpentachlorid (2 Moleküle) bei 120—130°, den Ester durch Behandeln des Chlorids mit Alkohol in der Kälte.

Diphenyläthoxyessigsäure,



Das Chloratom der Diphenylchloressigsäure läßt sich, wie vorauszusehen war, ungemein leicht gegen

verschiedene Radikale austauschen. Zunächst wurde die Einwirkung von Alkoholen und Phenolen auf die Säure untersucht.

2 g Diphenylchloressigsäure wurden in absolutem Alkohol gelöst; diese Lösung wurde 2—3 Minuten gekocht und darauf so lange mit heißem Wasser versetzt, als sich die entstehende Trübung in der Hitze noch wieder löste. Läßt man die Flüssigkeit nun langsam erkalten und stellt sie dann an einen kühlen Ort, so scheidet sich zuerst ein Öl ab, das sich nach einiger Zeit in farblose Täfelchen verwandelte. Dieselben wurden zwischen Filtrierpapier tüchtig abgepreßt und im Vakuumexsiccator getrocknet. So behandelt, schmelzen sie bei 108—110°. Die Ausbeute war recht befriedigend.

Bei einem weiteren Versuch wurde 70-prozentiger Alkohol angewandt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht, da sich manchmal der Ersatz eines Halogens durch Äthoxyl vermittels absolutem Alkohol weniger glatt vollzieht als bei Verwendung eines wasserhaltigen Alkohols. Hier war indessen kein Unterschied wahrzunehmen.

Die Analyse I wurde mit Bleichromat, die Analyse II im Platinschiffchen ausgeführt.

I. 0,1984 g Substanz gaben
0,5467 g Kohlendioxyd und
0,1174 g Wasser.

II. 0,1872 g Substanz gaben
0,5138 g Kohlendioxyd und
0,1069 g Wasser.

	Gefunden :		Berechnet für $C_{16}H_{16}O_3$:
	I.	II.	
C	75,16 %	74,96 %	75,00 %
H	6,52 %	6,33 %	6,25 %

Die Analysen stimmen auf die erwartete Äthoxysäure, deren Bildung der Gleichung

$$(C_6H_5)_2CCl.COOH + C_2H_5.OH = (C_6H_5)_2C(O.C_2H_5).COOH + HCl$$

entspricht. Die Diphenyläthoxyessigsäure ist in der Kälte ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Eisessig; auch Toluol, Benzol und Ligroin nehmen sie beim Erwärmen auf.

Calciumsalz,

$$(C_6H_5)_2C(OC_2H_5).COOca .$$

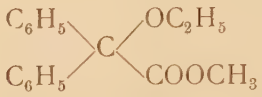
Zur Gewinnung des Calciumsalzes der Diphenyläthoxyessigsäure wurde analog verfahren, wie bei der Darstellung des diphenylchloressigsauren Calciums. Da das Salz in Wasser ziemlich leicht löslich ist, darf es nach dem Absaugen nur mit wenig Wasser ausgewaschen werden. Zur Analyse wurde das Salz bei 110° getrocknet.

Calciumbestimmung :

0,1854 g Substanz gaben
0,0446 g Caciumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{16}H_{15}O_3ca$:
Ca 7,03 %	7,23 %

Diphenyläthoxyessigsäuremethylester,



2 g Diphenyläthoxyessigsäure wurden mit 20 g einer 3-prozentigen Lösung von Salzsäuregas in absolutem Methylalkohol 2—2 ½ Stunden am Rückflußkühler zum gelinden Sieden erhitzt. Alsdann wurde der Alkohol abdestilliert und das zurückbleibende Öl zur Entfernung der letzten Reste von Alkohol und Säuren im Scheidetrichter zuerst mit stark verdünnter Sodalösung, dann mit Wasser mehrmals durchgeschüttelt, wobei man, um die Trennung des Esters von den wässerigen Flüssigkeiten zu erleichtern, Äther hinzufügte. Die Esterlösung wurde durch eintägiges Stehenlassen über reinem, ausgeglühten Calciumcarbonat getrocknet, sodann davon abgegossen und durch Destillation auf dem Wasserbade vom Äther befreit. Da das hinterbleibende klare Öl selbst durch starkes Abkühlen nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde es nun in eine Krystallisationsschale gebracht, bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsiccator getrocknet und ohne weiteres analysiert.

Die Verbrennung erfolgte im Platinschiffchen.

0,1840 g Substanz gaben
0,5095 g Kohlendioxyd und
0,1111 g Wasser.

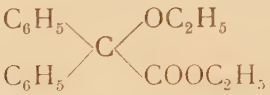
Gefunden :	Berechnet für $C_{17}H_{18}O_3$:
C 75,51 %	75,55 %
H 6,70 %	6,66 %

Der Siedepunkt des Methylesters wurde nach der Methode von Siwoloboff [1] zu 264° bei 708 mm Druck bestimmt. — Da diese für kleine Mengen Substanz bestimmte Methode wenig bekannt ist, sei es gestattet, sie kurz zu beschreiben.

Man bringt die Flüssigkeit in eine Glasröhre, deren Ende vorher ausgezogen und zugeschmolzen wurde. Darauf führt man in dieselbe ein Kapillarröhrchen ein, welches etwa $^1/_2$ cm vor dem unteren Ende zugeschmolzen ist, wodurch man in die Flüssigkeit ein kleines Bläschen Luft bringt. Die so zubereitete Glasröhre, welche die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, befestigt man an ein Thermometer und erhitzt sie so, wie bei der Bestimmung von Schmelzpunkten in einem Schwefelsäurebade. Ehe der Siedepunkt der zu untersuchenden Flüssigkeit erreicht wird, entwickeln sich aus dem Kapillarröhrchen einige Luftbläschen, wie dies gewöhnlich bei Anfang des Siedens einer Flüssigkeit der Fall ist, die sich dann sehr rasch vermehren und zuletzt einen Faden kleiner Dampfbläschen bilden. Dies ist der Moment, in welchem das Thermometer genau den Siedepunkt angibt. Die Bestimmung muß einige Male wiederholt werden, um gegebenen Falls das Mittel nehmen zu können.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19**, 795 [1886].

Diphenyläthoxyessigsäureäthylester,

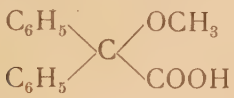


In der Hoffnung, daß der Äthylester der Äthoxysäure vielleicht in festem Zustande, also besser charakterisiert als der Methylester, zu erhalten sein würde, wurde auch seine Darstellung durchgeführt, und zwar genau wie die des letzteren. Leider wurde auch der Äthylester nur als farbloses Öl gewonnen, das nach der vorher beschriebenen Methode gereinigt wurde. Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Der Siedepunkt wurde, nachdem der Ester bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, wieder nach dem Verfahren von Siwoloboff bestimmt und bei 293° und 708 mm Druck gefunden. Die Analyse des Öls im Platinschiffchen lieferte folgende Zahlen.

0,1979 g Substanz gaben
0,5511 g Kohlendioxyd und
0,1246 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{18}H_{20}O_3$:
C 76,18 %	76,10 %
H 7,00 %	7,00 %

Diphenylmethoxyessigsäure,



Genau wie die Diphenyläthoxyessigsäure (S. 15) wurde auch die Diphenylmethoxyessigsäure dargestellt. Die Krystallisation des anfänglich erhaltenen Öles bereitete Schwierigkeiten. Mehrmals in heißem Methylalkohol gelöst und ganz vorsichtig mit heißem Wasser versetzt, fiel die Säure beim Erkalten der Lösung doch immer nur als Öl aus, das auch bei starker Abkühlung nicht erstarrte. Erst als zu einer mit Calciumchlorid getrockneten Lösung des Öles in Benzol warmes Ligroin hinzugegeben wurde, schied sich die Säure nach längerem Stehen in Form farbloser, quadratischer Blättchen ab, die den Schmelzpunkt 103° besaßen. Als darauf eine größere Menge (10 g) Diphenylchloressigsäure auf die Methoxysäure verarbeitet und das anfänglich wieder ausgeschiedene Öl in (trockenem) Benzol-Ligroin gelöst wurde, gelang es leicht, diese Lösung zur Krystallisation zu bringen durch starke Abkühlung und Impfung mit den bei der ersten Darstellung erhaltenen Krystallen. Die Ausbeute war äußerst befriedigend.

Die Diphenylmethoxyessigsäure ist schon in der Kälte leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol. Eisessig, Aceton, Äther- und Chloroform nehmen sie leicht in der Kälte auf, Benzol oder Ligroin leicht erst in der Wärme.

Analyse der im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung:

I. 0,2188 g Substanz gaben
0,5972 g Kohlendioxyd und
0,1158 g Wasser.

II. 0,1894 g Substanz gaben
0,5150 g Kohlendioxyd und
0,0958 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$:
	I.	II.	
C	74,43 %	74,16 %	74,38 %
H	5,88 %	5,75 %	5,83 %

Calciumsalz,

$(C_6H_5)_2C(OCH_3).COOca$.

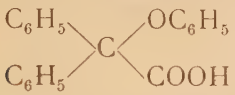
Ganz analog wie das Calciumsalz der Diphenyläthoxyessigsäure wurde auch das Calciumsalz der Diphenylmethoxyessigsäure dargestellt. Es ist erheblich löslich in Wasser, worauf beim Absaugen und Auswaschen zu achten ist.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Produktes ergab folgenden Wert:

0,3069 g Substanz gaben
0,0793 g Calciumsulfat.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{13}O_3ca$:
Ca	7,49 %	7,66 %

Diphenylphenoxyessigsäure,



3 g Diphenylchloressigsäure wurden in 40 ccm Wasser suspendiert und mit einer Lösung der äquimolekularen Menge Phenol (1,14 g) in überschüssiger verdünnter Kalilauge versetzt. Die entstandene klare Lösung wurde nun 4 Minuten auf dem Drahtnetz mäßig erwärmt (nicht gekocht), mit Wasser verdünnt und vollständig erkalten gelassen. Wurde sie jetzt mit sehr verdünnter Essigsäure angesäuert, so schied sich die gebildete Diphenylphenoxyessigsäure als hellgelb gefärbter, krystallinischer Niederschlag ab, der abgesaugt und mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Auf Ton getrocknet, wurde sie aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert und so in schwach gelblich gefärbten, zu Büscheln vereinigten Nädelchen erhalten. Die Säure schmilzt bei 197—198°. Sie wird von fast allen organischen Lösungsmitteln bereits in der Kälte leicht gelöst, so von Alkohol, Chloroform Benzol, Eisessig, Aceton und Äther; in Ligroin ist selbst in der Hitze nur wenig löslich. Von kalter verdünnter Sodalösung wird sie sofort aufgenommen; auf Zusatz von stark überschüssiger Natronlauge fällt aus dieser Lösung das Natriumsalz in festem Zustande aus.

Die Analyse der im Vakuumexsiccator bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Verbindung hatte folgendes Resultat:

0,1745 g Substanz gaben
0,5038 g Kohlendioxyd und
0,0855 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$:
C 78,74 %	78,95 %
H 5,44 %	5,26 %

Herstellungsweise, Zusammensetzung und Eigenschaften der vorliegenden Säure rechtfertigen die Aufstellung folgender Bildungsgleichung :

$$(C_6H_5)_2CCl.COOH + C_6H_5OH + 2\,KOH = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OC_6H_5 \\ COOK \end{matrix} + KCl + 2\,H_2O\ .$$

Calciumsalz,

$$(C_6H_5)_2C(OC_6H_5)COOca\ .$$

Die Darstellung des Calciumsalzes erfolgte analog wie die der vorher beschriebenen Salze. Es wurde als weißer, in Wasser löslicher Niederschlag erhalten.

Analyse des bei 110° getrockneten Körpers :

0,1820 g Substanz gaben
0,0374 g Calciumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_3ca$:
Ca 6,06 %	6,19 %

Diphenylanilidoessigsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ COOH \end{matrix} .$$

Entsprechend der Gleichung :

$$(C_6H_5)_2CClCOOH + 3\,C_6H_5NH_2 =$$

$$(C_6H_5)_2 . C\!<\!\!\begin{matrix} NHC_6H_5 \\ COOH . NH_2C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH_2 . HCl$$

wurden in einem Reagensrohr 2 g Diphenylchloressigsäure (1 Molekül) mit 2,3 g Anilin (etwas mehr als 3 Moleküle) zusammengebracht. Die Säure ging in Lösung, indem sich unter Selbsterwärmung sofort ein Niederschlag von salzsaurem Anilin abschied, der nach Zusatz von etwas Benzol rasch abgesaugt wurde. Das Filtrat wurde mit einigen Tropfen Alkohol und Salzsäure und darauf mit viel Ligroin versetzt, wodurch die Diphenylanilidoessigsäure krystallinisch abgeschieden wurde. Sie schmolz im rohen Zustande bei 164—165°. Auf Ton gepreßt und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert, schmolz sie bei 170° unter Bräunung, nach vorhergegangener Sinterung, während sie nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 168° aufwies, wie ihn Klinger und Standke (S. 9) gefunden hatten, welche die Säure aus unreinem Diphenylchloressigsäureester und

und Anilin erhalten hatten. Auch die übrigen Angaben dieser Autoren über die Diphenylanilidoessigsäure wurden bestätigt gefunden.

Die Anilidosäure ist in der Kälte leicht löslich in Aceton, ebenso in der Wärme in Benzol, Alkohol, Äther, Eisessig, Chloroform, wenig löslich in heißem Ligroin und in Wasser.

Klinger und Standke gaben in ihrer Abhandlung [1] keine Analysen der Säuren an, weshalb diese jetzt ausgeführt wurden.

I. 0,1787 g Substanz gaben
0,5193 g Kohlendioxyd und
0,0921 g Wasser.

II. 0,1999 g Substanz gaben
8,4 ccm feuchten Stickstoff bei
17° und 697 mm Barometerstand [2].

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{17}O_2N$:
	I.	II.	
C	79,26 %	—	79,20 %
H	5,73 %	—	5,61 %
N	—	4,38 %	4,22 %

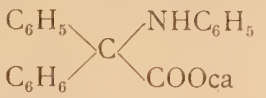
Läßt man die Reaktion zwischen Diphenylchloressigsäure und Anilin in Benzollösung vor sich gehen,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1213 (1889).

[2] Der Stickstoff wurde stets im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin, 1886) entnommen.

so bildet sich zwar auch Diphenylanilidoessigsäure, allein die Ausbeute ist weniger gut als bei Abwesenheit des Lösungsmittels.

Calciumsalz,



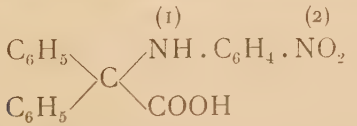
Zur Charakterisierung der Säure wurde auch hier das Calciumsalz dargestellt und zwar nach demselben Verfahren wie es bei der Darstellung des diphenylchloressigsauren Calciums angegeben wurde (S. 14). Das Salz bildet ein weißes Pulver, das sich beim Aufbewahren grau färbt. Es ist in Wasser löslich. Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0,2121 g Substanz gaben
0,0443 g Calciumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2Nca$:
Ca 6,12 %	6,21 %

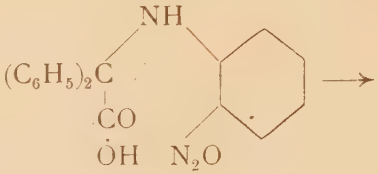
Von dem entsprechenden Silbersalz geben Klinger und Standke an, daß es sehr unbeständig sei.

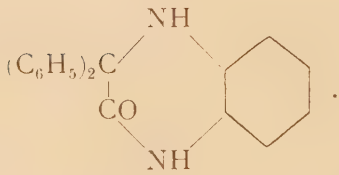
Diphenyl-o-nitranilido-essigsäure,



Die nachfolgend beschriebene Kondensation von Diphenylchloressigsäure mit o.Nitranilin bezweckte,

ein Produkt zu erhalten, dessen Reduktion voraussichtlich zu einem Derivat des Tetrahydrochinoxalins (bezw. einem Oxydationsprodukte desselben) führen mußte (vergl. S. 33) :





Einige Vorversuche lehrten, daß beim Zusammenschmelzen der Säure und des o-Nitranilins die Reaktion nicht glatt vor sich ging; dagegen ließ sie sich bei Gegenwart von Xylol in der gewünschten Weise durchführen. 3 g Diphenylchloressigsäure wurden mit der äquimolekularen Menge (1,68 g) o-Nitranilin in der gerade genügenden Menge Xylol gelöst und am Rückflußkühler auf dem Sandbade etwa 2 Stunden zum gelinden Sieden erhitzt. Die Reaktion ist beendet, wenn kein Salzsäuregas mehr aus dem Kühler entweicht. Wird die Lösung nun in einer Krystallisationsschale verdunsten gelassen, so scheidet sich die entstandene Diphenyl-o-nitranilido-essigsäure als Krystallbrei ab. Derselbe wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert. So erhält man die Säure

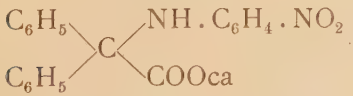
in gelben, flachen, vielfach zu Aggreaten vereinigten Prismen vom Zersetzungspunkt 160°. Sie ist in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Äther; auch von Eisessig und Benzol wird sie in der Kälte schwer, leicht jedoch in der Wärme aufgenommen; in Ligroin ist sie auch in der Hitze unlöslich.

I. 0,1758 g Substanz gaben
0,4437 g Kohlendioxyd und
0,0742 g Wasser.

II. 0,2090 g Substanz gaben
15,7 ccm feuchten Stickstoff bei
21° und 717 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{16}O_4N_2$:
	I.	II.	
C	68,84 %	—	68,96 %
H	4,68 %	—	4,59 %
N	—	8,08	8,04 %

Calciumsalz,



2 g der o-Nitrosäure wurden in Wasser suspendiert und tropfenweise bis zur Lösung mit Ammoniakwasser versetzt. Darauf wurde bis zur vollständigen Vertreibung des überschüssigen Ammoniaks Luft in die Lösung geleitet und alsdann

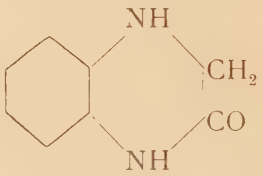
Calciumchloridlösung hinzugefügt. Das ausfallende Salz wurde rasch abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

0,2930 g Substanz gaben
0,0572 g Calciumsulfat.

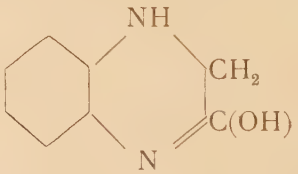
Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4N_2ca$:
Ca 5,64 %	5,45 %

Versuche zur Reduktion der Diphenyl-o-nitranilidoessigsäure.

Die Reduktion der o-Nitranilidoessigsäure ist bereits von Plöchl [1] untersucht worden. Er erhielt ein Chinoxalinderivat, dessen Konstitution entweder der Formel



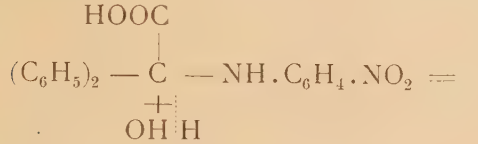
oder wahrscheinlicher dem Schema

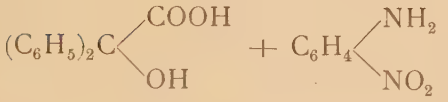


entspricht.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **19,** 8 [1886].

Die vorliegende diphenylierte o-Nitranilidoessigsäure ließ sich wider Erwarten nicht glatt reduzieren. Beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure wurde sie größtenteils verseift unter Bildung von Benzilsäure:





Ebensowenig gelang die gewünschte Reduktion bei der Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge auf eine alkoholische Lösung oder bei Anwendung von Aluminiumamalgam (nach H. Wislicenus[1]). Um nun doch zu dem gewünschten Chinoxalinabkömmling zu gelangen, wurde die Diphenylchloressigsäure mit schon reduziertem o-Nitranilin, d. h. mit o-Phenylendiamin kondensiert. Zu diesem Zwecke wurde zunächst das Diamin nach der bewährten Vorschrift von Hinsberg und König[2] dargestellt, indem käufliches o-Nitranilin, in Alkohol gelöst, mit Zinkstaub und Natronlauge reduziert wurde.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 1325 [1895].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 2947 [1895].

2-Oxy-3-Diphenyldihydrochinoxalin.

Die Einwirkung von Monochloressigsäureäthylester auf o-Diamine ist zuerst von Hinsberg[1] untersucht worden. Er fand — bei Verwendung von o-Toluylendiamin,

$$C_6H_5.CH_3.NH_2.NH_2\ (1:3:4) —\ ,$$

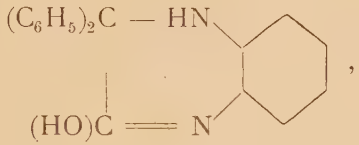
daß die Reaktion je nach den Mengenverhältnissen von Diamin und Ester verschieden verlaufen kann. Aus 2 Molekülen Ester und 3 Molekülen Diamin entsteht (neben salzsaurem Diamin) Dihydrooxytoluchinoxalin,

$$CH_3.C_6H_3\begin{cases} NH — CH_2 \\ \qquad\quad | \\ N = C(OH) \end{cases}\ ,$$

wenn beide Komponenten mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt werden. Viel leichter reagiert die Diphenylchloressigsäure mit dem o-Phenylendiamin. 2 g Diphenylchloressigsäure werden mit etwas mehr als der äquimolekularen Menge o-Phenylendiamin in Xylol gelöst und die Lösung in einem Rundkölbchen am Rückflußkühler auf dem Sandbade eine halbe Stunde lang in gelindem Sieden erhalten. Wird darauf zu der filtrierten Lösung Ligroin gesetzt, so fällt das Kondensationsprodukt als rötlich gefärbter

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **18,** 2870 [1885] und Ann. d. Chem. **248,** 71 [1888].

Niederschlag aus, der aus Chloroform-Ligroin unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert werden kann. Er krystallisiert in farblosen, sternförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 225—226°. Da der Körper sich weder in verdünnter kalter Sodalösung löst, noch Chlor enthält, ist anzunehmen, daß die Diphenylchloressigsäure in der gewünschten Weise reagiert hat unter Bildung eines 2-Oxy-3-Diphenyldihydrochinoxalins von der Formel (vergl. S. 28),



die durch die Analyse bestätigt wird.

I. 0,1716 g Substanz gaben
0,5020 g Kohlendioxyd und
0,0849 g Wasser.

II. 0,1532 g Substanz gaben
13,3 ccm feuchten Stickstoff bei
18° und 708 mm Barometerstand.

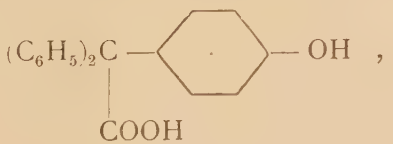
	Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O$:
	I.	II.	
C	79,79 %	—	80,00 %
H	5,50 %	—	5,33 %
N	—	9,28	9,33 %

Der Körper ist in der Kälte leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol, Eisessig, Äther, in Aceton löst er sich leicht erst beim Anwärmen, in Ligroin ist er selbst in der Hitze wenig löslich. Er löst sich in Salzsäure in sehr geringer Menge; beim Erwärmen mit Kalilauge ist er nicht merklich löslich.

Abspaltung von Kohlenoxydgas aus Benzilsäure und Derivaten derselben.

Die vorstehend beschriebenen einfachen Abkömmlinge der Benzilsäure wurden nun auf ihr Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure untersucht. Unter den zahlreichen Reaktionen der Benzilsäure ist keine so interessant als ihre Zersetzung durch Vitriolöl, die seit 1889 von Klinger und seinen Schülern: Standke, Matz, Spicker, Lonnes, Holodetz [1] genau studiert worden ist, aber immer noch nicht vollständig aufgeklärt erscheint. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bilden sich, indem aus je zwei Molekülen Benzilsäure ein Molokül Kohlenoxyd abgespalten wird, nicht weniger als fünf verschiedene Körper.

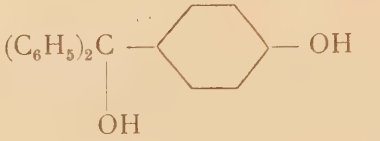
Bistrzycki und Herbst [2] haben gefunden, daß die aus Benzilsäure zu erhaltende p-Oxytriphenylessigsäure,



[1] Klinger und Standke: Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1214. Matz: Inaug.-Dissert. Leipzig (1891). Spicker: Inaug.-Dissert. Rostock (1894). Klinger und Lonnes: Ber. d. D. chem. Ges. **29,** 735 (1896). Holodetz: Inaug.-Dissert., Königsberg (1903).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3074 [1901].

(und ihre Analoga) beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure gleichfalls Kohlenoxyd abspaltet und zwar ein Molekül aus einem Molekül der Säure, indem fast quantitativ p-Oxytriphenylcarbinol entsteht:



Man sieht daraus, daß der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion abhängig ist von der Natur des Radikals, das außer den beiden Phenylen und dem Carboxyl an das Methankohlenstoffatom gebunden ist: Ist dieses Radikal die Hydroxylgruppe, wie bei der Benzilsäure, so tritt nur halb so viel Kohlenoxyd aus, als wenn an Stelle der Hydroxylgruppe der Rest p-Oxyphenyl am Methankohlenstoffatom haftet.

Die Zersetzung der Diphenylchloressigsäure und ihrer Derivate wurde bei den quantitativen Versuchen in einem verstopften Kölbchen vorgenommen, aus welchem die Luft durch einen Strom von Kohlendioxyd vorher verdrängt worden war. Das entwickelte Kohlenoxyd wurde in einem Stickstoffapparat nach Schiff [1] über analytischer Kalilauge aufgefangen und direkt über derselben gemessen (vgl. S. 26 Anm.).

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **13,** 885 [1880].

I.

Kohlenoxydabspaltung aus Diphenylchloressigsäure.

Werden 2 g fein gepulverte Diphenylchloressigsäure mit 40 ccm destillierter Schwefelsäure übergossen, so tritt sofort eine heftige Gasentwicklung auf; nach dreistündigem Stehenlassen und wiederholtem Umschütteln war die dunkelrote Lösung klar geworden und wurde nunmehr in dünnem Strahle unter Umrühren in etwa 1 Liter Wasser gegossen, wobei man dafür Sorge trug, daß die Mischung sich nicht erheblich erwärmt. Es schied sich ein voluminöser Körper ab, welcher rasch abfiltriert und auf Ton getrocknet wurde, wobei er sich rötlich färbte. Er wurde nun in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser wiederholt durchgeschüttelt, durch Stehenlassen über Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingedunstet. Der Rückstand, ein weißes leichtes Pulver wurde in Benzol gelöst, mit Tierkohle gekocht (zur Entfernung einer wieder aufgetretenen schwachen Färbung) und aus der filtrierten Lösung mit Ligroin ausgefällt. Der so erhaltene Niederschlag zersetzt sich unscharf zwischen 80 und 100°. Nach wiederholtem Auflösen in Benzol und Ausfällen mit Ligroin lag der Zersetzungspunkt bei etwa 80°. Das Produkt enthält weder Schwefel noch Chlor und besitzt keinen Säurecharakter. Seine Analyse klärte seine Natur nicht auf.

0,1278 g Substanz gaben
0,3892 g Kohlendioxyd und
0,0694 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für (Benzophenon) $C_{13}H_{10}O$:
C 80,82 %	85,71 %
H 6,03 %	5,5 %

Möglicherweise liegt auch hier, wie bei der Benzilsäure ein Gemisch verschiedener Körper vor. Ein eingehenderes Studium wurde unterlassen, um nicht mit den noch im Gange befindlichen Untersuchungen von Klinger zu kollidieren.

Die quantitative Bestimmung des abgespaltenen Kohlenoxyds führte zu folgendem Resultat :

0,3794 g Substanz gaben
18,2 ccm Kohlenoxyd bei
16° und 702 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $2C_{14}H_{11}O_2Cl - CO$:
C 5,17 %	5,61 %

Es ergab sich also, daß wie bei der Benzilsäure auch aus der Diphenylchloressigsäure annähernd ein Molekül Kohlenoxyd aus zwei Molekülen der Säure ausgetreten war.

Die Diphenylchloressigsäure ist bei gewöhnlicher

Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure leicht, mit hellroter Farbe löslich und entwickelt bereits reichlich Kohlenoxyd. Beendet wurde die Reaktion durch Erhitzen bis auf 220°. Das so erhaltene Kohlenoxyd erwies sich als lufthaltig; dasselbe wurde durch ammonialkalische Kupferchlorürlösung absorbiert und der nicht aufgenommene Anteil vom Kohlenoxydvolumen in Abzug gebracht. In derselben Weise wurde auch bei den nachfolgend beschriebenen Kohlenoxydabspaltungen verfahren.

II.

Kohlenoxydabspaltung aus der Diphenylmethoxyessigsäure.

Auch die Diphenylmethoxyessigsäure entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Kohlenoxydgas, jedoch reichlicher beim Erwärmen. Sie löst sich mit roter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure und behält diese Färbung auch beim Erhitzen bis auf 100° bei; alsdann wird die Lösung dunkler und schließlich bei 160° schwarzbraun. Von etwa 145° an entwickelt sich auch schweflige Säure. Beim Eingießen der erhaltenen Lösung in Wasser schied sich ein Niederschlag aus, der mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, getrocknet, in Benzol gelöst und mit Ligroin ausgefällt wurde. Er zeigte wieder einen unscharfen Zersetzungspunkt zwischen 180° und 200°. Daneben bildet sich in geringer Menge eine ziemlich

schwer lösliche Sulfosäure, die aus dem Sodaauszuge durch Fällen mit Salzsäure isoliert und der qualitativen Analyse unterworfen wurde.

0,3500 g Substanz gaben
23 ccm Kohlenoxyd bei
16° und 711 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $2C_{15}H_{14}O_3 - CO$:
CO 7,18 %	5,78 %

III.

Kohlenoxydabspaltung aus der Diphenylanilidoessigsäure.

Die Diphenylanilidoessigsäure löst sich bei gewöhnlicher Zimmertemperatur leicht und glatt in konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich roter Farbe und behält diese Färbung auch beim Erwärmen bis auf etwa 170° bei; alsdann wird die Lösung beim weiteren Erhitzen dunkler und nimmt, langsam bis auf eine Temperatur von 177° gebracht, schließlich eine braunschwarze Farbe an. Eine Gasentwickelung in der Lösung wurde nicht bemerkt. Die Abspaltung von Kohlenoxydgas begann bei 115°; jedoch lieferte dieselbe bis 160° nur einen ccm Kohlenmonoxyd. Zwischen 160 und 177° (dem Schmelzpunkt der Säure) erreichte die Abspaltung ihr Ende.

0,2962 g Substanz gaben
8,7 ccm Kohlenoxyd bei
15° und 718 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $2C_{20}H_{17}O_2N - CO$:
CO 3,23 %	4,62 %

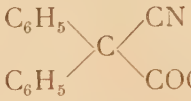
Beim Eingießen der erhaltenen Lösung in Wasser schied sich diesmal nichts aus, vielleicht infolge der Bildung von löslichen Sulfosäuren.

IV.

Kohlenoxydabspaltung aus dem Diphenylcyanessigsäureäthylester.

Versteht man unter tertiären Säuren solche, bei denen die Carboxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, dessen übrige drei Affinitäten durch drei weitere Kohlenstoffatome in Anspruch genommen werden, so sind die drei Benzilsäurederivate, deren Kohlenoxydabspaltung eben besprochen wurde, nicht eigentlich tertiär. Nun hat sich bei den im hiesigen Laboratorium bisher ausgeführten, teilweise noch nicht veröffentlichten Versuchen gezeigt, daß bei allen darauf geprüften eigentlich tertiären Säuren die Abspaltung von Kohlenoxyd fast quantitativ vor sich geht: ein Molekül Kohlenoxyd aus einem Molekül Säure. Es wurde daher der Wunsch rege, eine von der Benzilsäure derivierende, der Diphenylchloressig-

säure analoge, aber wirklich tertiäre, einfache Säure der quantitativen Kohlenoxydabspaltung zu unterwerfen. Als solche kam zunächst die Diphenylcyanessigsäure,



in Betracht. Leider ist dieselbe noch nicht bekannt und dürfte nach den bisher vorliegenden Untersuchungen namentlich von Bickel [1] auch nicht leicht zugänglich sein. Wohl aber hat Bickel den Äthylester der Säure dargestellt, indem er den auf S. 15 genannten Diphenylchloressigsäureäthylester mit fein gepulvertem, trockenen, überschüssigen Mercuricyanid 24 Stunden lang auf 100–110° erhitzte. Die erhaltene Masse kochte er mit Chloroform aus und erhielt nach dem Abdestillieren desselben ein Öl, welches aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle krystallisiert werden konnte. — Zur Darstellung des Diphenylcyanessigsäureäthylesters wurde die eben angedeutete Vorschrift von Bickel streng innegehalten und zwar mit bestem Erfolge. Erwähnt sei noch, daß der anzuwendende Überschuß von Mercuricyanid ziemlich groß sein muß: Es empfiehlt sich zwei Moleküle desselben auf ein Molekül des chlorierten Esters wirken zu lassen.

Einige Versuche von der Diphenylchloressigsäure aus in analoger Weise zur Diphenylcyanessig-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 1537 [1889]. H. Bickel, Inauguraldissertation, Genf, 1889.

säure zu gelangen, blieben erfolglos. So mußte denn der Ester an Stelle der Säure der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure unterworfen werden. Man durfte hier hoffen, daß intermediär die Säure durch Verseifung des Esters entstehen würde.

0,5966 g Substanz gaben
30 ccm Kohlenoxyd bei
20° und 713 mm Barometerstand.

Gefunden:	Berechnet für $2\,C_{17}H_{15}O_2N - CO$:
CO 5,34 %	5,27 %

Wie man sieht, entsprechen die gefundenen Zahlen einer Abspaltung von einem Molekül Kohlenoxyd aus zwei Molekülen des Cyanesters. Zu bemerken ist aber, daß die Reaktion erst bei starkem Erwärmen vor sich ging, so daß sie mit den Kohlenoxydabspaltungen der übrigen tertiären Säuren nicht ohne weiteres in Parallele gestellt werden kann. Es hatte den Anschein, als wenn dabei eine ganz tief greifende Zersetzung der Substanz eingetreten wäre.

V.

Kohlenoxydabspaltung aus Benzilsäure.

Um zu prüfen, ob unter den von mir gewählten Bedingungen die Kohlenoxydabspaltung in der gleichen Weise vor sich gehe, wie bei den Versuchen von Klinger und Standke wurde auch die Benzil-

säure selbst in der auf S. 35 geschilderten Weise der Einwirkung von destillierter Schwefelsäure unterworfen. Es wurde das von den genannten Autoren angegebene Resultat erhalten, d. h. ein Molekül Kohlenoxyd aus zwei Molekülen Säure.

0,4860 g Substanz gaben
26 ccm Kohlenoxyd bei
23° und 713 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $2\,C_{14}H_{12}O_3 - CO$:
CO 6,39 %	6,14 %

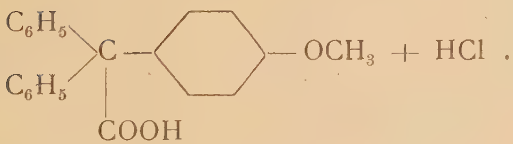
Erwähnt sei, daß die Zerlegung bei gewöhnlicher Temperatur begonnen und unter schwachem Anwärmen zu Ende geführt wurde; es wurden dabei 30 ccm destillierter Schwefelsäure verwandt.

Kondensation von Diphenylchloressigsäure mit Phenoläthern.

Da die Diphenylchloressigsäure unter Verwendung von Aluminiumchlorid sich mit aromatischen Kohlenwasserstoffen [1] kondensieren läßt, so war zu erwarten, daß die analoge Kondensation mit den reaktionsfähigeren Phenoläthern noch leichter vor sich gehen würde:

$$(C_6H_5)_2C(COOH)Cl + C_6H_5.OCH_3 =$$

Anisol



Bei Verwendung von Anisol durfte man hoffen, zu einer p-Methoxytriphenylessigsäure zu gelangen, die bei der Kohlenoxydabspaltung ein p-Methoxytriphenylcarbinol ergeben sollte, das als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Diphenylchinomethan von hohem Interesse ist. Bistrzycki und

[1] Bistrzycki und Herbst: Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 146 [1903].

Herbst [1] haben nämlich gezeigt, daß dieses Carbinol, in ätherischer Lösung mit Salzsäuregas behandelt, in ein Chlorid übergeht, das beim Erhitzen Methylchlorid abgibt, indem Diphenyl-chinomethan hinterbleibt:

$$(C_6H_5)_2C(OH) - C_6H_4OCH_3 \rightarrow (C_6H_5)_2C(Cl) - C_6H_4OCH_3 \rightarrow$$

Das p-Methoxytriphenylcarbinol wird, wie man jetzt weiß [2], am zweckmäßigsten aus Anissäuremethylester und Brombenzol mit Hilfe der Reaktion von Grignard erhalten. Zur Zeit, als die nachstehend beschriebenen Versuche unternommen wurden, schien dieser Weg aber insofern beschwerlich, als das bei ihm erhaltene Produkt nur ungemein schwer zum Krystallisieren zu bringen war [3]. Eine andere von Bistrzycki und Herbst herrührende Methode zur Darstellung des Methoxycarbinols [4] erschien noch umständlicher, so daß es durchaus erwünscht war, zu prüfen, ob sich dieses Methoxy-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2335 [1903].

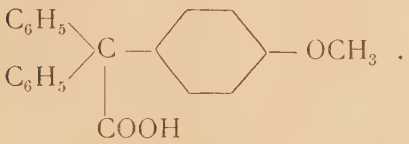
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3335 und 3569 [1903].

[3] Vrgl. v. Baeyer und Villiger: Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3027 [1902]; **36,** 2789 [1903].

[4] Bistrzycki und Herbst: Ebenda **35,** 3137 [1902]; **36,** 2334 [1903].

carbinol von der Diphenylchloressigsäure aus auf dem angedeuteten Wege leicht erhalten ließe.

p-Methoxytripenylessigsäure,



4 g Diphenylchloressigsäure (1 Molekül) und 1,8 g Anisol (1 Molekül) wurden in 30 ccm Benzol gelöst. Die Lösung wurde nun auf dem Wasserbade am Rückflußkühler in gelindem Sieden erhalten und von Zeit zu Zeit langsam mit so viel fein gepulvertem Aluminiumchlorid versetzt, bis sie eine bräunliche Farbe annahm. Das Aluminiumchlorid verursacht eine heftige Reaktion; man tut daher gut, es nur in ganz kleinen Portionen zuzugeben. Es sind im ganzen 2—3 g erforderlich. Nach Eintreten des Farbenumschlages wird die Lösung in einen Scheidetrichter gegossen und zur Zersetzung der eventuell gebildeten Doppelverbindung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Erst nach 1—2 Stunden sind die Schichten so geschieden, daß man ohne erhebliche Verluste an Ausbeute die Benzolschicht abheben kann. Dieselbe wird mit Wasser gewaschen, abermals getrennt und alsdann mit sehr verdünnter, warmer Sodalösung im Scheidetrichter durchgeschüttelt. Auch hierbei muß man mit dem Abheben bis zur völligen Klärung der Schichten warten. Die vom Benzol ab-

gelassene Sodalösung wird alsdann tropfenweise unter ständigem Umrühren mit Salzsäure versetzt. Hierbei fällt ein weißer, zusammengeballter Niederschlag, der auf porösem Ton getrocknet wurde. Die Ausbeute beträgt 3 g. Aus 50-prozentiger Essigsäure krystallisiert das Produkt in farblosen, mikroskopischen, zu Büscheln vereinigten, flachen Prismen. Es wird von verdünnter Sodalösung leicht aufgenommen, besitzt also Säurenatur. Sein Schmelzpunkt liegt bei 194—195°. Die Verbindung ist in der Kälte leicht löslich in Chloroform, Aceton, Äther und Eisessig, sowie in der Wärme in Benzol und Alkohol; in Ligroin ist sie fast unlöslich. Die Analyse der bei 110° getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen:

I. 0,1626 g Substanz gaben
0,4722 g Kohlendioxyd und
0,0808 g Wasser.

II. 0,1396 g Substanz gaben
0,4038 g Kohlendioxyd und
0,0750 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$:
	I.	II.	
C	79,20 %	78,88 %	79,25 %
H	5,52 %	5,97 %	5,66 %

Die Entstehungsweise, die Zusammensetzung und das Verhalten der Substanz lassen sie als die erwartete p-Methoxytriphenylessigsäure erscheinen.

Unter dieser Bezeichnung ist bereits von Bistrzycki und Nowakowski [1] ein Körper vom Schmelzpunkt 174° beschrieben worden, den diese Autoren durch Verseifung des p-Methoxytriphenylessigsäuremethylesters erhalten hatten; allein Bistrzycki und Nowakowski haben dabei ausdrücklich angegeben, daß diese Verseifung nur ungemein schwierig und unsicher verläuft; sie gelang nur einmal, weshalb damals Versuche zur Verifizierung der Methoxysäure nicht ausgeführt werden konnten. Es sollen im hiesigen Laboratorium Versuche angestellt werden, um diese Schmelzpunktsdifferenz zu beseitigen, beziehungsweise aufzuklären.

Natriumsalz,

$$(C_6H_5)_2C\begin{cases} C_6H_4 \cdot OCH_3 \\ COONa \end{cases}.$$

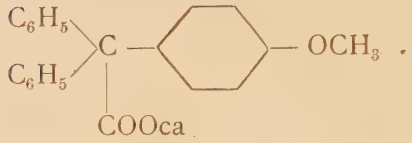
1 g fein gepulverte Säure wurde in etwas Wasser suspendiert und durch tropfenweises Zugießen von konzentrierter Natronlauge gelöst. Nach der vollständigen Lösung wurde so viel Natronlauge zugesetzt, bis eine Trübung entstand; darauf wurde das Gefäß beiseite gestellt zur Krystallisation, die nach beiläufig 2 Tagen beendet war. Die Krystalle wurden rasch abgesaugt, vorsichtig mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse bei 110° getrocknet.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3067 [1901].

0,3666 g Substanz gaben
0,0741 g Natriumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3Na$:
Na 6,54 %	6,76 %

Calciumsalz,



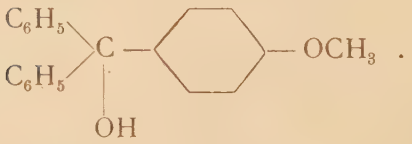
Das Calciumsalz wurde nach den Seite 14 gemachten Angaben dargestellt; es löst sich in Wasser ziemlich leicht.

Analyse:

0,4268 g Substanz gaben
0,0809 g Calciumsulfat.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_3ca$:
Ca 5,95 %	5,71 %

p-Methoxytriphenylcarbinol,



2 g Methoxytriphenylessigsäure wurden fein verrieben und mit 20 ccm konzentrierter, etwa 94 %iger

Schwefelsäure unter Umschütteln übergossen. Erstere Säure löst sich unter starker Gasentwicklung und zwar mit gelber Farbe, die rasch in ein dunkles Rot übergeht. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser unter ständiger Kühlung fällt aus der schwefelsauren Lösung ein teils flockiger, teils harziger Körper aus, der abfiltriert und zur Entfernung von anhaftender Schwefelsäure im Mörser mehrfach mit Wasser zerrieben wird. Aus Eisessig und Wasser unter Zuhilfenahme von Tierkohle umkrystallisiert, wird er in farblosen, mikroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 84° erhalten. Die Verbindung wird von fast allen organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Äther, Eisessig, Chloroform, Aceton schon in der Kälte äußerst leicht aufgenommen. Ligroin löst sie erst in der Wärme ziemlich leicht. Zur Analyse wurde die Verbindung im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1667 g Substanz gaben
0,5048 g Kohlendioxyd und
0,0915 g Wasser.

	Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{18}O_2$:
C	82,60 %	82,76 %
H	6,10 %	6,19 %

Der vorliegende Körper ist in jeder Hinsicht identisch mit dem p-Methoxytriphenylcarbinol von Bistrzycki und Herbst [1], gibt auch, in ätherischer

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3137 [1902].

Lösung mit Salzsäuregas behandelt, das von diesen Forschern beschriebene [1] Chlorid,

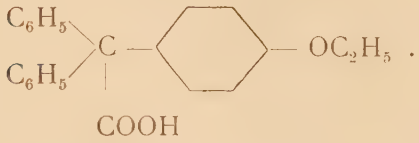
$$(C_6H_5)_2 . CCl . C_6H_4 . OCH_3 ,$$

vom Schmelzpunkt 122—123°.

Die eben geschilderte Darstellung des p-Methoxytriphenylcarbinols ist ohne Zweifel einfacher als die zuerst von Bistrzycki und Herbst angegebene (aus dem Dimethyläther des p-Oxytriphenylcarbinols), kann jedoch mit der oben erwähnten Darstellung nach der Methode von Grignard nicht konkurrieren.

Versuche, das p-Methoxycarbinol nach der Vorschrift von v. Baeyer und Villiger [1] mit Phenol oder Anilin zu kondensieren, verliefen resultatlos; das Carbinol wurde unverändert zurückerhalten.

p-Äthoxytriphenylessigsäure,



In gleicher Weise wie mit Anisol wurde die Diphenylchloressigsäure nun mit Phenetol kondensiert. Die Ausbeute ist auch hier ziemlich befriedigend. Aus Eisessig + Wasser krystallisiert das Produkt in farblosen, mikroskopischen, zu konzentrischen

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2335 [1903].

Büscheln vereinigten, flachen Prismen, die nach vorherigem Erweichen bei 197° schmelzen. Sie lösen sich in der Kälte leicht in Aceton, weniger leicht in Alkohol, Chloroform, Äther, Benzol und Eisessig; in Ligroin ist der Körper nahezu unlöslich. Analyse des bei 110° getrockneten Körpers:

0,2100 g Substanz gaben
0,6119 g Kohlendioxyd und
0,1157 g Wasser.

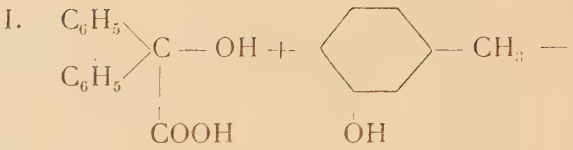
	Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:
C	79,46 %	79,52 %
H	6,12 %	6,02 %

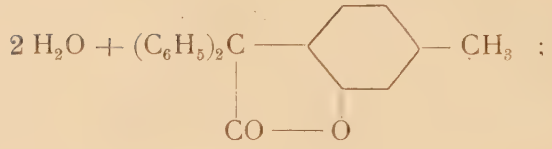
Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure spaltet die vorliegende Säure zwar Kohlenoxyd ab, das voraussichtlich entstandene Äthoxytriphenylcarbinol konnte indessen bisher nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden.

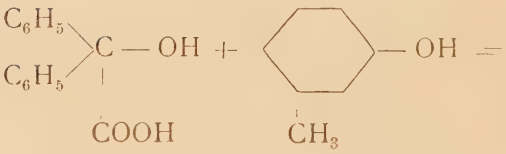
Diphenylchloressigsäure und m-Kresolmethyläther.

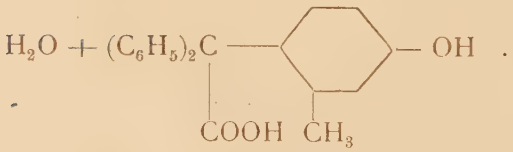
Die Benzilsäure kondensiert sich nach Bistrzycki und Nowakowski [2] mit m-Kresol in zweierlei Weise: Es bildet sich dabei sowohl das Lacton einer methylierten o-Oxytriphenylessigsäure, wie auch eine methylierte p-Oxytriphenylessigsäure.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3016 [1902].
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3069 [1901].

I. 



II. 



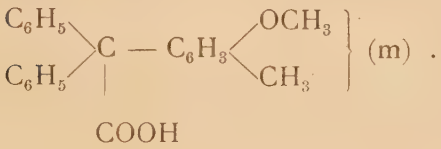
Aus der p-Oxysäure erhielten Bistrzycki und Zurbriggen [1] durch Kohlenoxydabspaltung ein Carbinol, allein mit nur geringer und unsicherer Ausbeute.

Um die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären, wurde versucht, die analoge Reaktion mit Diphenylchloressigsäure und dem Methyläther des m-Kresols durchzuführen. Die dabei zunächst erhaltene Säure wurde gleichfalls der Kohlenoxyd-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3564 [1903].

abspaltung unterworfen; jedoch auch hier erhoben sich unerwartete Schwierigkeiten, deren Überwindung noch nicht gelang.

Methoxymethyltriphenylessigsäure,

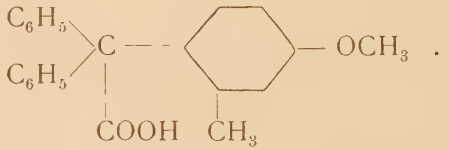


Die Kondensation von Diphenylchloressigsäure mit dem m-Tolylmethyläther (sogenannten m-Kresolmethyläther) wurde ganz so vorgenommen wie mit Anisol (S. 45). Zur Verwendung gelangten 5 g der Säure (ein Molekül), 2,7 g des Äthers (ein Molekül), gelöst in 40 ccm Benzol. Aus der Sodalösung, mit der das Reaktionsprodukt durchgeschüttelt wurde, fällt auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure ein Niederschlag in teils flockiger, teils harziger Form, der bald erhärtet. Er krystallisiert aus Eisessig und Wasser in mikroskopischen, farblosen, zugespitzten, flachen Prismen, die nach vorherigem Erweichen bei 198—199° schmelzen. Sie sind in der Kälte leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, Äther, während sie von Eisessig und Benzol leicht erst in der Wärme gelöst werden; in Ligroin sind sie selbst in der Hitze fast unlöslich. Sie erweisen sich gegenüber verdünnter, kalter Sodalösung als Säure. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung bestätigte, daß die erwartete Säure vorliegt.

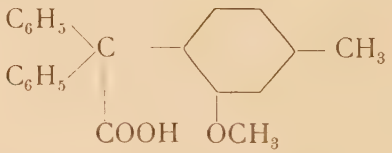
0,1578 g Substanz gaben
0,4589 g Kohlendioxyd und
0,0901 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:
C	79,32 %	79, 5 %
H	6,31 %	6,02 %

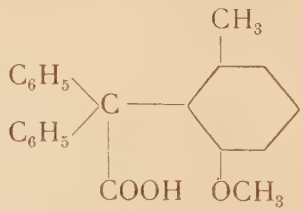
Die Konstitution dieser Säure läßt sich mit aller Sicherheit nicht angeben; wahrscheinlich entspricht sie dem Schema



Doch ist die Formel



nicht ausgeschlossen; selbst die Formel



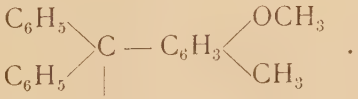
ist, obschon sehr unwahrscheinlich, doch nicht gänzlich unmöglich. Die Säure soll daher vorläufig

Methoxymethyltriphenylessigsäure genannt werden, ohne nähere Bezeichnung der Substituentenstellungen.

Bemerkenswert ist, daß außer dieser Säure sich noch ein Produkt von Laktoncharakter bei der Reaktion in geringer Menge bildet, das nach dem Ausschütteln der Benzolschicht mit Sodalösung in ersterer zurückbleibt und durch Verdunsten derselben erhalten wird. Es ist nicht in verdünnter Sodalösung, wohl aber bei längerem Kochen in Normalkalilauge löslich. Dieses Produkt dürfte dadurch zustande kommen, daß der m-Tolylmethyläther beim Kochen durch das Aluminiumchlorid zu m-Kresol entmethyliert wird, welches dann im Sinne der Gleichung I (S. 52) reagiert. Demnach sollte das Produkt identisch sein mit dem m-Kresyldiphenylessigsäurelakton von Bistrzycki und Nowakowski; doch wurde ersteres in nicht genügend reinem Zustande erhalten, um seine Identifizierung zu ermöglichen.

Daß Aluminiumchlorid auf Phenoläther, sowie auf Ester entalkylierend wirkt, ist bekanntlich von Hartmann und Gattermann [1] zuerst beobachtet worden.

Calciumsalz,



COOca

Das Calciumsalz wurde analog allen vorher be-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **25,** 3331 [1892].

schriebenen Calciumsalzen dargestellt als weißer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag.

Zur Analyse wurde es bei 110° getrocknet.

0,2563 g Substanz gaben
0,0501 g Calciumsulfat.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3ca$:
Ca 5,71 %	5,69 %

Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Methoxymethyltriphenylessigsäure.

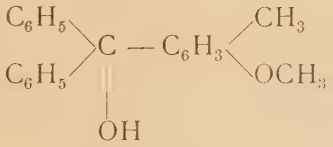
Die eben beschriebene Säure (10 g) entwickelt, mit destillierter Schwefelsäure (200 ccm) übergossen, sofort und schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Kohlenoxydgas. Nach einstündigem Stehen des Gemisches ist eine klare, braunrote Lösung entstanden, die alsbald in 2 Liter kaltes Wasser vorsichtig eingegossen wurde, wobei eine kanariengelbe Substanz abgeschieden wurde, die sich an der Oberfläche dieser Flüssigkeit ansammelte. Sie wurde gut ausgewaschen, aus Aceton und Wasser umkrystallisiert und so in langen, schönen, gelblichen Nadeln erhalten, die zu konzentrischen Büscheln vereinigt waren. Trotz ihres guten Aussehens erwies sich die — übrigens schwefelfreie — Verbindung als nicht einheitlich, sowohl nach ihrem Schmelzpunkt, der zwischen 112—125° gefunden wurde, wie durch ihre Analysen.

I. 0,1164 g Substanz gaben
0,3576 g Kohlendioxyd und
0,0824 g Wasser.

II. 0,3339 g Substanz gaben
1,0004 g Kohlendioxyd und
0,1920 g Wasser.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$:
C	83,59 %	81,71 %	82,9 %
H	7,86 %	6,4 %	6,6 %

Die berechneten Zahlen entsprechen dem erwarteten Carbinol,



da Carbinole dieser Art sich oft durch ihre Chloride [1] abscheiden, und reinigen lassen, wurde versucht, aus der obigen uneinheitlichen Substanz ein Carbinolchlorid herzustellen durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in ihre ätherische Lösung; allein auch dieser Weg führte nicht zum Ziele: Es schied sich nur eine harzige Schmiere aus.

Etwas mehr Erfolg hatte die Behandlung der gelblichen Nadeln mit niedrig siedendem Petroläther, welcher einen Teil der Substanz und zwar den die Gelbfärbung bedingenden in der Kälte aufnimmt.

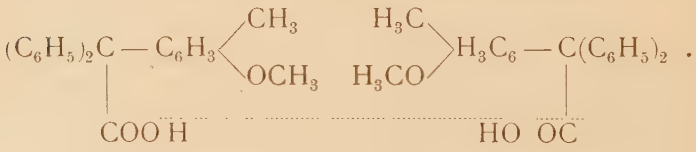
[1] Gomberg, Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 1627 (1904).

Wird der Rückstand mit viel heißem Petroläther ausgekocht, so geht wieder ein kleiner Teil (annähernd ein Viertel des Ganzen) in Lösung, aus der sich ein vollständig farbloser bei 175° schmelzender Körper ausscheidet, dessen Analyse folgendes Resultat hatte:

0,1282 g Substanz gaben
0,3882 g Kohlendioxyd und
0,0728 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{43}H_{38}O_4$:
C 82,65 %	82,82 %
H 6,31 %	6,10 %

Die gefundenen Zahlen deuten darauf hin, daß ein Produkt vorliegt, welches aus zwei Molekülen Methoxymethyltriphenylessigsäure unter Abspaltung von je einem Molekül Kohlenoxyd und Wasser entstanden ist, wie es z. B. das folgende Schema andeutet:



Doch kann die hier gegebene Formel des Produktes durchaus nicht als sicher gelten; sie bedürfte einer viel eingehenderen Begründung, die zu liefern bis jetzt unmöglich war, weil der Körper (vom Schmelzpunkt 175°) in viel zu geringer Menge vorlag.

Der mit Petroläther ausgekochte Rückstand erwies sich auch noch nicht als einheitlich.

Mit Rücksicht auf die bei der Schwefelsäureeinwirkung gemachten Beobachtungen erhoben sich Zweifel an der vollständigen Einheitlichkeit der angewandten Methoxymethyltriphenylessigsäure. Es wurde daher versucht, ob durch Kondensation von Diphenylchloressigsäure mit m-Tolylmethyläther in anderen Lösungsmitteln als Benzol, nämlich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, eine andere, beziehungsweise reinere triphenylierte Säure erhalten werden könnte. Doch trat in beiden Fällen die gewünschte Kondensation überhaupt nicht ein.

Quantitative Kohlenoxydabspaltung aus der Methoxymethyltriphenylessigsäure.

Die Kohlenoxydabspaltung wurde analog den vorher beschriebenen ausgeführt, jedoch unter Erwärmen im siedenden Wasserbade.

Sie ergab folgende Zahlen:

I. 0,2050 g Substanz gaben
15 ccm Kohlenoxyd bei
23° und 738,8 mm Barometerstand.

II. 0,1902 g Substanz gaben
14,4 ccm Kohlenoxyd bei
14° und 703 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3 - CO$:
	I.	II.	
CO	8,05 %	8,28 %	8,43 %

Verhalten der Diphenylchloressigsäure beim Erhitzen.

Elbs und Tölle [1] haben im Jahre 1885 angegeben, daß aus Trichloressigsäure Benzol und Aluminiumchlorid Triphenylessigsäure, allerdings in der nur sehr unbefriedigenden Ausbeute von 5 % (der theoretisch möglichen Menge) erhalten werden kann.

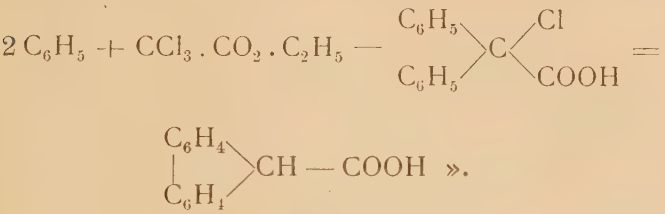
Delacre [2], welcher 17 Jahre darauf die gleiche Reaktion sowohl an der Trichloressigsäure wie an ihrem Äthylester studierte, isolierte als Hauptprodukt der Kondensation eine Fluorencarbonsäure,

in befriedigender Ausbeute. Er fügt hinzu, daß sein Resultat nicht in absolutem Widerspruch steht zu den Angaben von Elbs und Tölle, weil er sich nicht damit beschäftigt habe, so kleine Quantitäten von Triphenylessigsäure unter den Produkten seiner Reaktion aufzusuchen.

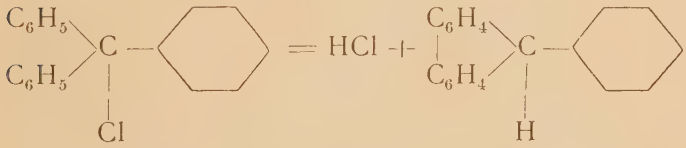
Über die Art, wie die Fluorencarbonsäure hierbei entsteht, äußert sich Delacre nicht. P. Jacobson und Reissert sprechen aber in dem Lehrbuch der organischen Chemie von Viktor Meyer und Jacob-

[1] Journal für prakt. Chem. N. F. **32**, 624 [1885].
[2] Bull. d. l. Soc. chim. de Paris [3] **27**, 875 (1902).

son, Band II, **2**, Seite 613, die Vermutung aus, daß sich bei der Reaktion von Delacre « wahrscheinlich zunächst Diphenylchloressigsäure bildet, welche dann eine analoge Umwandlung erleidet, wie das Triphenylchlormethan beim Übergang in 9-Phenylfluoren :



Die hier herangezogene Umwandlung des Triphenylchlormethans in 9-Phenylfluoren :



wurde zuerst von Hemilian [1] beobachtet, als er das Chlorprodukt auf Temperaturen über 200° erhitzte. War die Anschauung von Jacobson und Reissert richtig, so war zu erwarten, daß die Diphenylchloressigsäure, für sich oder mit Benzol und Aluminiumchlorid erhitzt, in Fluorencarbonsäure übergehen würde. Bistrzycki und Herbst haben zwar gezeigt, daß aus Diphenylchloressigsäure Benzol und Aluminiumchlorid Triphenylessigsäure erhalten werden

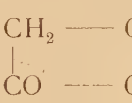
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **7**, 1208 [1874]; **11**, 202 und 807 [1878].

kann; allein auch in diesem Falle betrug die Ausbeute an reiner Säure höchstens 25 % der theoretisch möglichen Menge, so daß die Entstehung von Fluorencarbonsäure als zweites Produkt der Reaktion durchaus im Bereiche der Möglichkeit lag. Zur experimentellen Prüfung der Anschauung von Jacobson und Reissert wurde zunächst die Diphenylchloressigsäure für sich erhitzt. 1 g Diphenylchloressigsäure wurde in einem Reagensröhrchen 2 Stunden lang auf einer Temperatur zwischen 150 und 170° erhalten (Thermometer im Bade). Es ließ sich dabei das Entweichen von Salzsäuregas beobachten. Wird die erkaltete zähe Schmelze mit verdünnter Sodalösung verrieben und schließlich damit aufgekocht, so geht eine Säure in die Lösung, die nach dem Ausfällen mit Salzsäure und nachheriger Krystallisation aus Benzol-Ligroin den Schmelzpunkt 148° aufweist, und kein Chlor enthält, also wohl als Benzilsäure anzusprechen ist. Die Hauptmenge der Schmelze wurde jedoch von der Sodalösung nicht aufgenommen und deshalb von dieser abfiltriert und auf Ton getrocknet. Sie ist dunkelrot gefärbt, wird aber beim Umkrystallisieren aus heißem Alkohol unter Zuhilfenahme von Tierkohle in farblosen, langen, gut ausgebildeten Nadeln vom Schmelzpunkt 195° erhalten. Der Körper ist chlorfrei und unlöslich selbst in warmer verdünnter Sodalösung und in Normalalkali. Er wurde zur Analyse bei 90° getrocknet:

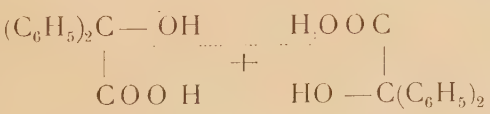
0,2034 g Substanz gaben
0,5947 g Kohlendioxyd und
0,0896 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $(C_{14}H_{10}O_2)_2$:
C 79,75 %	80,00 %
H 4,89 %	4,87 %

Da die vorliegende Verbindung keinen Säurecharakter besitzt, ist sie nicht die nach Delacre zu erwartende Fluorencarbonsäure. Ihrem Verhalten, ihrer Zusammensetzung und ihren physikalischen Eigenschaften nach ist sie vielmehr als Benzilid zu betrachten, das Klinger und Standke [1] durch Behandeln von Benzilsäure mit Phosphorsäureanhydrid erhielten, und das sie als dem Glykolid,

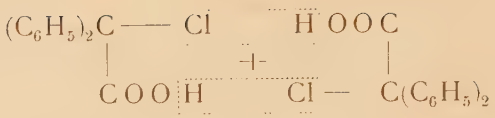


entsprechend auffassen. Seine Entstehungsweise auf dem letztgenannten Wege beruht demnach auf einer Anhydrisierung der Benzilsäure, während seine Bildung beim Erhitzen von Diphenylchloressigsäure auf eine analoge Salzsäuregasabspaltung zurückzuführen sein dürfte :



$$= (C_{14}H_{10}O_2)_2 + 2\,H_2O\,;$$

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 1213 [1889].



$$= (C_{14}H_{10}O_2)_2 + 2\,HCl \ .$$

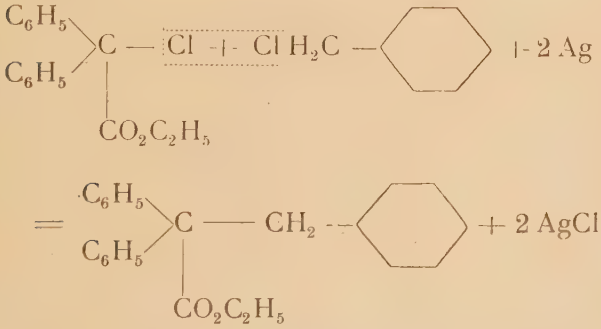
Wenn somit nicht nachgewiesen werden konnte, daß die Diphenylchloressigsäure für sich erhitzt in Fluorencarbonsäure übergehe, so erschien es doch nicht ausgeschlossen, daß dieser Übergang in Benzollösung und bei Gegenwart von Aluminiumchlorid sich vollzieht. Zur Prüfung dieser Annahme wurde die Diphenylchloressigsäure der Einwirkung von Benzol und Aluminiumchlorid unterworfen, nicht unter den von Bistrzycki und Herbst [1] angebenen Bedingungen, sondern unter möglichster Innehaltung der Vorschrift von Delacre [2] für die Kondensation von Trichloressigsäureester mit Benzol (vermittelst Aluminiumchlorid). Ohne auf diesem Versuch näher einzugehen, sei nur angegeben, daß ein Gemisch von Säuren erhalten wurde, dessen Zerlegung nicht gelang. Durch diesen einen Versuch ist die Frage aber nicht entschieden. Nach den Erfahrungen von Bistrzycki und Herbst verläuft die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Diphenylchloressigsäure mit Benzol öfters in anormaler Weise, so daß auch nach ihrer Vorschrift die Darstellung von Triphenylessigsäure bezüglich der Ausbeute unsicher ist. Es bedarf noch einer Reihe von weiteren Versuchen,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 147 [1903].
[2] Bull. d. l. Soc. chim. de Paris [3] **27,** 875 [1902].

um festzustellen, ob sich nicht vielleicht doch aus Diphenylchloressigsäure und Benzol Fluorencarbonsäure gewinnen läßt [1].

Versuch zur Kondensation von Diphenylchloressigsäureäthylester mit Benzylchorid.

Zum Schluß sei eines Versuches gedacht, aus Diphenylchloressigsäureäthylester (S. 15) und Benzylchlorid im Sinne der folgenden Gleichung:



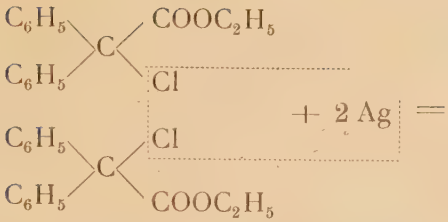
Benzyldiphenylessigsäureäthylester herzustellen. Letztere Säure sollte auf ihr Verhalten gegenüber konzentrierter Schwefelsäure geprüft werden, um festzustellen, ob sie als gemischt aromatische tertiäre Säure in der gleichen Weise Kohlenoxyd abspalten würde, wie die ihr isomere rein aromatische Diphenyl-p-

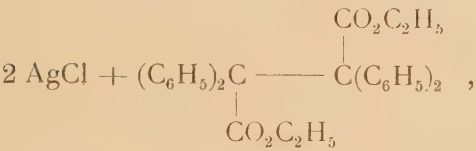
[1] Nach gefälliger Privatmitteilung von Herrn Professor Bistrzycki ist ihm das gemeinsam mit Herrn Dr. J. Gyr tatsächlich gelungen; jedoch waren die erhaltenen Mengen nur klein.

tolylessigsäure von Bistrzycki und Wehrbein [1]. Die Benzyldiphenylessigsäure ist zwar bereits von Neure [2] erhalten worden, jedoch in so geringer Menge, daß sie nicht einmal analysiert werden konnte. Als chlorabspaltendes Mittel wurde molekulares Silber benützt, das genau nach dem Verfahren von Wislicenus [3] hergestellt wurde. Die Komponenten: 4 g Ester, 10 ccm Benzylchlorid (also ein Überschuß), 2 g molekulares Silber wurden in einem Reagensglas mit aufgesetztem Kühlrohr im Ölbade 2 Stunden lang auf 120—130° erhitzt. Das Benzylchlorid hatte sich allmählich durch das Kühlrohr fast vollständig verflüchtigt. Der Rückstand wurde mit Benzol ausgekocht. Die heiß filtrierten Auszüge schieden beim Verdunsten einen harzigen Körper ab, der in Alkohol gelöst und durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift wurde. Die so erhaltene alkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit, in Wasser aufgenommen mit Salzsäure angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt.

Letzteres nahm eine Säure auf, die sich als identisch mit der von Bickel [4] dargestellten Tetraphenylbernsteinsäure erwies. Die Reaktion ist also im Sinne der folgenden Gleichung verlaufen:

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3079 [1901].
[2] Liebig's Ann. d. Chem. **250,** 147 [1889].
[3] Liebig's Ann. d. Chem. **149,** 220 [1869].
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **22,** 1537 [1889].





indem das Benzylchlorid sich gar nicht daran beteiligt hatte. Eine Säure von dem gewünschten Typus der Benzyldiphenylessigsäure ist inzwischen von Bistrzycki und Mauron auf einem ganz andern Wege erhalten worden. Auch sie spaltet mit konzentrierter Schwefelsäure fast quantitativ Kohlenoxyd ab (Privatmitteilung).

Die vorstehend beschriebenen Experimentaluntersuchungen haben ergeben, daß die Diphenylchloressigsäure, welche in beliebiger Menge schnell und quantitativ hergestellt werden kann, wegen des ungemein leichten Austausches ihres Chloratomes gegen aliphatische und aromatische Radikale ein geeignetes Ausgangsmaterial bildet zur Darstellung vieler, sonst schwieriger zugänglichen Abkömmlinge der Benzilsäure.

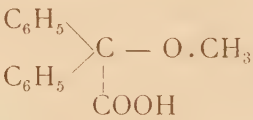
So wurden aus der Diphenylchloressigsäure erhalten

die Diphenyl-äthoxyessigsäure,

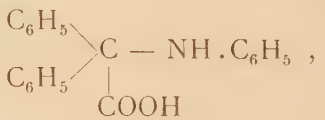
die Diphenyl-methoxyessigsäure,
die » -phenoxyessigsäure,
die » -anilidoessigsäure,
die » -o-nitranilidoessigsäure; ferner
die p-Methoxy-triphenylessigsäure,
die p-Äthoxy- »
die Methoxymethyl-triphenylessigsäure.

Unter diesen Säuren ist die p-methoxylierte von besonderem Interesse, weil sie als Ausgangsprodukt für die Darstellung von Diphenylchinomethan (p-Fuchson) dienen kann.

Das Resultat der Untersuchungen über die Abspaltung von Kohlenoxyd durch konzentrierte Schwefelsäure aus diesen Säuren kann kurz dahin präzisiert werden, daß der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion abhängig ist von der Natur des Radikals, das außer den beiden Phenylen und dem Carboxyl an dem Methankohlenstoffatom haftet: Ist dieses Radikal durch Vermittlung von Sauerstoff oder Stickstoff, wie bei der Methoxydiphenylessigsäure,

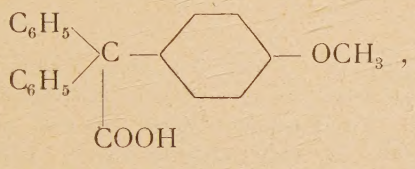


oder bei der Diphenylanilidoessigsäure,



an das Methankohlenstoffatom gebunden, so tritt nur die Hälfte Kohlenoxyd aus, d. h. zwei Moleküle Säure

liefern ein Molekül Kohlenoxydgas. Haftet dagegen am Methankohlenstoffatom direkt ein Phenylrest, wie bei der Methoxytriphenylessigsäure,



so spaltet sich bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure aus einem Molekül Säure ein Molekül Kohlenoxyd ab.

Hervorzuheben ist das Verhalten des Diphenylcyanessigsäureäthylesters von Bickel; aus diesem Ester wird durch konzentrierte Schwefelsäure zwar auch Kohlenoxyd abgespalten, aber erst bei starkem Erwärmen und nur in semimolekularer Menge.

Endlich wurde noch festgestellt, daß die Diphenylchloressigsäure, für sich erhitzt, Benzilid liefert.

Lebenslauf.

Am 17. Juli 1879 wurde ich, Hans Schmitz, zu Krefeld (Rheinland) als Sohn des verstorbenen Seidenfabrikanten Adolf Schmitz und dessen Ehefrau Maria Johanna, geb. Timmermans, geboren. Nach Beendigung meiner Gymnasialstudien am Königlichen Gymnasium zu Emmerich und nach längerer Fabrikpraxis wurde ich im Oktober 1897 an der « Königlich-preußischen höheren Fachschule für Textilindustrie » [Abteilung Färberei und Appretur] zu Krefeld inskribiert. Im Sommer 1898 bezog ich zunächst die Universität Heidelberg für 3 Semester, darauf im Winter 1899 die Universität Bonn a/Rhein und bestand daselbst am 10. Mai 1900 die Verbandsprüfung. Im Winter 1900 studierte ich in Zürich, im Sommer 1901 in Innsbruck. Von Winter-Semester 1901—1902 an setzte ich meine Studien an der Universität Freiburg in der Schweiz fort und schloß meine Dissertation im Sommer-Semester 1904 ab. Nachdem ich von Oktober 1904 bis Oktober 1905 meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger zu Köln a/Rhein genügt hatte, bestand ich am 17. März 1906 zu Freiburg die mündliche Doktorprüfung.

Ich besuchte die Vorlesungen und praktischen Übungen der Herren Professoren :

Curtius, Krafft, Jannasch, Gattermann, Goldschmidt, Quinke, in Heidelberg ;

Anschütz, Kaiser, Laspeyres, Schröter, Reitter, in Bonn ;

Werner, Grubemann, Lang, in Zürich ;

Sennhofer, in Innsbruck ;

Bistrzycki, v. Kowalski, de Girard, in Freiburg i. d. Schweiz.

Es gereicht mir zur großen Freude, allen meinen hoch verehrten Lehrern meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg, Schweiz. — St. Paulusdruckerei.